

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Keemia Instituut

Georg Gorbatovski

**4,4'-BIPÜRIDIINI ADSORPTSIOONI ANALÜÜS
MONOKRISTALSEL Sb(111) ELEKTROODIL
in situ STM MEETODIL**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: MSc Piret Pikma

Tartu 2015

1. Sissejuhatus	3
2. Kirjanduse ülevaade.....	4
2.1. Skaneeriv tunnelmikroskoopia (STM)	4
2.2. Antimon	10
2.3. Adsorptsioon.....	11
2.3.1. Molekulaarset adsorptsiooni mõjutavad tegurid vedelik-tahkis piirpinnal.....	11
2.3.2. Orgaaniliste molekulide iseorganiseerumist mõjutavad tegurid vedelik-tahkis piirpinnal.....	13
3. Eksperimendi metoodika.....	16
3.1. Volframtraadist STM teravike valmistamine	16
3.2. Katse kirjeldus	17
4. Tulemused ja arutelu.....	19
4.1. Volframtraadist STM teravike valmistamine ja kvaliteedi hindamine	19
4.2. 4,4'-bipüridiini adsorptsioon monokristalsel Sb(111) elektroodil	20
5. Kokkuvõte	27
6. Summary	29
7. Kasutatud kirjandus	31

1. Sissejuhatus

Teoreetilise ja rakendusliku elektrokeemia seisukohalt on orgaaniliste ainete adsorptsioon metalsetele pindadele olulise tähtsusega. Seda on võimalik rakendada metallide sadestamisel või ka korrosiooni takistamisel. Mitmete orgaaniliste ühendite metallpindadele adsorbeerunud monokihi, millel on iseorganiseeruvad omadused, on leidnud rakendust orgaanilistes funktsionaalsetes seadmetes nagu näiteks molekulaarmäludes ning välja-efektil põhinevates transistorides.[1]

Skaneeriv tunnelmikroskoopia (STM) on väga võimas meetod uurimaks tahkete pindade struktuuri ning ka neile adsorbeerunud monokihte. Suurepäraseks eeliseks on võimalus visualiseerida pinnal toimuvaid protsesse atomaarsel tasandil *in situ* tingimustes– uurides elektroodile rakendatava potentsiaali mõju elektroodi-elektrolüüdi piirpinnal toimuvatele protsessidele reaalajas. [2] Adsorbeerunud osakeste kihi struktuur ja stabiilsus ei sõltu ainult rakendatavast potentsiaalist, suurt rolli omab ka uuritava pinna kristallstruktuur, mis määrab adsorbaat-adsorbent vastasmõju omadused, aga ka adsorbaat-adsorbaat, adsorbaat-lahusti ja lahusti-lahusti lateraalsete Gibbsi vastasmõjude energiad. [3–5]

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida 4,4'-bipüridiini (4,4'-BP) adsorptsiooni monokristalsele Sb(111) elektroodi pinnale. Au(111), Bi(111) ja Cu(111) elektroodidel läbiviidud *in situ* STM mõõtmiste tulemuste põhjal on teada, et 4,4'-BP moodustub hästi orienteeritud struktuure, mis tulevikus võivad leida rakendust molekulaarmäludes ja välja-efektil põhinevates transistorides [4–6].

Käesolev töö koosneb referatiivsest ja eksperimentaalsest osast. Referatiivse osa eesmärgiks on anda ülevaade STM-i tööpõhimõttest, kirjeldada adsorptsiooni ja iseorganiseerumise protsesse ning iseloomustada antimoni erinevate kirjanduslike allikate põhjal. Eksperimentaalse osa eesmärgiks on tutvustada STM teravike valmistamist ning *in situ* STM meetodil visualiseerida monokristalse Sb(111) elektroodi pinnale adsorbeeruva 4,4'-BP monokihi struktuuri.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Skaneeriv tunnelmikroskoopia (STM)

10. augustil 1982. aastal Ameerika Ühendriikides anti välja patent numbriga 3,343,993 skaneeriva tunnelmikroskoobi (inglise keeles scanning tunneling microscope, STM) leiutamise eest. See sai esimeseks seadmeks, mis võimaldas visualiseerida proovi pinda atomaarsel tasandil. Selline leiutis ei saanud kaua märkamatuks jääda ning 1986. aastal tõi see oma rajajatele, Gerd Binnig'ile ja Heinrich Rohrer'ile, Nobeli preemia füüsikas [7]. STM meetod pani alguse kogu teravikmikroskoopia suunale, millest on välja arenenud ka teised laialt kasutuses olevad pinna uurimismeetodid (nt aatomjõumikroskoopia, AFM).

STM kuulub teravikmikroskoopia perekonda, mis tähendab, et pinna kujutis saadakse teravatipulise mehaanilise sondi (edaspidi teravik) abil. Proovi ja teraviku vaheline kaugus on tavaliselt nanomeetri suurusjärgus. Valitud pindala skaneeritakse raster mustri alusel ning iga punkti väärtused salvestatakse maatriksina. Maatriksite visualiseerimiseks kasutatakse tihti gradiendi paletti, kus igale maatriksi punkti väärtusele määratakse kindel värvus. [8]

Iga skaneeriva teravikmikroskoobi töö põhineb teraviku ja proovi pinna vastastikul mõjul. STMi puhul on selliseks mõjuks tunnelvool, mis on tingitud puhtalt kvantmehhaanilisest nähtusest – tunneliefektist.

Tunneliefekti all mõistetakse elektroni võimet tungida läbi potentsiaalibarjääri. Heaks näiteks sellisest barjäärist on vaakum, kuid mingi muu mittejuhtiv materjal sobib ka. Vaatleme osakest energiaga E , mis püüab tungida lõpmatu potentsiaali laiuse ja kõrgusega V_E barjääri sisse. Kehtib seos $E < V$, mis tähendab, et klassikalise füüsika järgi on selline üleminek võimatu ning osake peegeldub barjäärilt. Schrödingeri võrrandid barjääri sees ja sellest väljaspool oleva osakese jaoks:

$$H \Psi = E \Psi, \quad (1)$$

kus H on hamiltoniaan, mis barjääri väljaspool ($x > 0$):

$$H = - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(\frac{d^2}{dx^2} \right); \quad (2)$$

barjääri sisemuses ($x < 0$):

$$H = - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) + V_E, \quad (3)$$

kus x on kaugus X -telje suunas, kui elektron liigub ühemõõtmelises süsteemis, \hbar on taandatud Planck'i konstant ja m on elektroni mass. Nende võrrandite vastavateks lahenditeks on:

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad k\hbar = \{2mE\}^{1/2}, \quad (4)$$

$$\Psi = A'e^{i'kx} + B'e^{-i'kx}, \quad k\hbar = \{2m(E - V_E)\}^{1/2}, \quad (5)$$

kus A , B , A' ja B' on konstandid.

Oluline on barjääri sisemuses oleneva osakese Schrödingeri võrrandi lahend, kuna kehtib seos $E < V$. Sellest tuleneb, et k' on imaginaarne ja selle võib asendada $k' = i\kappa$, kus κ on reaalne osa. Vastav Schrödingeri võrrandi lahend võtab kuju:

$$\Psi = A'e^{-kx} + B'e^{kx}, \quad k\hbar = \{2m(V_E - E)\}^{1/2}. \quad (6)$$

Selline lainefunktsioon koosneb nii kahanevast kui ka kasvavast eksponendist. Kuna eksponendi imaginaarosa kasvab lõpmatuseni, võib selle välja jätta. Siis jääb alles vaid reaalsosa ja sellega seotud kahanev funktsioon e^{-kx} . Lainefunktsiooni kahanemine on sõltuv läbitungimise sügavusest barjääri sisse. Sellest saab teha väga olulise järelduse – osake saab olla klassikalise käsitluse järgi keelatud tsooni sees, kuna selle lainefunktsiooni väärtus barjääri sisemuses erineb nullist. [9]

STM meetodi puhul on tegemist aga lõpliku barjääriga laiusaga d kahe juhtiva tsooni vahel. Vaatleme juhtumit, kus d on väga suur ning juhtivateks tsoonideks on metalliliste omadustega elektroni väljumistööga ϕ . Fermi energiaga lainefunktsioonid tungivad barjääri sisse ja püüavad kattuda teineteisega, kuid kattumise efekti võib arvestama jätta, kuna mõlemad funktsioonid kahanevad läbitungimise käigus. Kui aga muuta d väikeseks, siis toimub piisavalt suur funktsioonide kattumine, et tekiks tunnelvool. Kui aga nendele elektroodidele rakendada väikese erinevusega potentsiaalid, siis on võimalik saada mõõdetav tunnelvool. Seega on tekkiva tunnelvoolu suurus sõltuv kahe Fermi energiaga lainefunktsioonide kattumise ulatusest:

$$I \propto e^{(-2\kappa d)}, \quad (7)$$

kus κ on väljendatav elektroni väljumistöö kaudu:

$$\kappa = \left(\frac{2m\phi}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

Üldistatud tunnelvoolu valemit saab esitada kujul:

$$I = \text{constant} \times E_b \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}d\right), \quad (9)$$

kus E_b teravikule rakendatav potentsiaalide erinevus (*tip bias*) ja d on barjääri laius ehk teravik-pind vahekaugus. Mõõdetava tunnelvoolu tekkimine STM-is on keeruline protsess, mida

mõjutavad paljud muutujad. Nendest olulisemateks on teraviku ja pinna vahekaugus, teraviku geomeetria, pinna ja teraviku Fermi energia olekutihedused ning rakendatav potentsiaalide erinevus. [9]

2.1.2. STM-i ehitus

STM-i mõõtesüsteem koosneb teravikust, skannerist, tagasisidesüsteemist, kontrollseadmest ja isoleerimissüsteemist.

Kogu STM-i põhimõte seisneb tunnelvoolu mõõtmisel, mis tekib uuritava pinna ja teraviku tipu vahel, seega on teraviku kujul ja omadustel suur roll. Mida suurem teraviku pindala kiirgab elektrone, seda halvem on lahutusvõime. Kui eeldada, et elektronide ülekandmise protsessi käigus domineerib tunnelvoolu mehhanism, siis parima lahutusvõime saavutamiseks peaks teraviku tipp olema aatomisuurune. Reaalsetes tingimustes on see praktiliselt võimatu ning teraviku tipp koosneb enamasti aatomite klastrist, mistõttu pole teravik üliterav vaid kergelt nüri. Nüridus ei ole ainuke defekt, mis võib mõjutada pildi kvaliteeti. Tihti juhtub, et teraviku otsas on mitu võrdväärset tippu, mis kiirgavad elektrone. Seda nimetatakse mitmetipulisuseks. Mitme tipuga teravikuga skaneerimisel saadud pilt ei pruugi olla hea lahutusega, kuid põhiline probleem on selles, et pilt muutub perioodiliseks kahes dimensioonis, mistõttu see uuritava pinna analüüsimiseks ei sobi. [8]

Õige tipu kuju ja teravuse saavutamiseks on kaks põhilist meetodit: elektrokeemiline söövitamine ja venitamise-lõikamise meetod. Söövitamismetoodikast tuleb rohkem juttu selle töö eksperimentaalses osas. [8]

Arvestada tuleb ka teraviku valmistamiseks kasutatud materjali omadustega. Tavaliselt kasutatakse plaatina-iriidiumi sulamist või volframist traati. Materjali valimisel tuleb arvestada teraviku töökeskkonna omadusi. Isegi 1 nm paksune oksiidikiht võib muuta teraviku mittejuhtivaks tunnelvoolu suhtes. Seega on näiteks volframist teravikku soovituslik kasutada kõrgvaakumi keskkonnas, kuna seal on sellel oksüdeerumise tõenäosus väiksem.

Teraviku täpse manipuleerimisega proovi suhtes tegeleb spetsiaalne skaneeriv element ehk skanner. Laialdaselt on kasutusel piezo-keraamikast valmistatud torukujulised skannerid. *Piezo*-keraamika on polariseeritud polükristalliline materjal, mis muudab oma mõõtmeid välise elektrivälja toimet. Kuigi tänu sellele materjalile on võimalik liigutada teravikku X,Y,Z-

teljestikus 0,1 Å täpsusega, siis raskendavad mõõteprotsessi just selle puudused, näiteks mittelineaarsus ja hüsterees. [8]

Tüüpiline *piezo*-keraamiline skanner koosneb ühest seest ja väljast metallikihiga kaetud torust. Sisekiht moodustab siseelektroodi ning on tavaliselt pidev. Väliselektrood on aga jagatud neljaks tsooniks. Rakendades erinevat potentsiaali toru eri osadesse, on võimalik selle kuju muuta. Näiteks, kui vastastikused tsoonid saavad vastasfaasi voolu, toimub liikumine X- ja Y-teljel. Muutes siseelektroodi potentsiaali kõikide välistsoonide suhtes toimub skannersüsteemi pikenemine või lühenemine Z-teljel. Toru absoluutsele pikenemisele vastav valem:

$$\Delta x = d_t \frac{l_0}{h} V_v, \quad (10)$$

kus h on toru seinapaksus, d_t on toru deformatsioon perpendikulaarselt voolule, V_v on elektroodide potentsiaalide vahe ja l_0 on deformeerimata toru pikkus. Sellest tuleneb, et samaväärse potentsiaaliga V toru pikenemine on seda suurem, mida suurem on selle elektroodi seinapikkus ning mida väiksem seinapaksus. Üldiselt püütakse kasutada madalat voolu, kuna kõrgematel vooludel muutub *piezo*-keraamika pikenemine voolu suhtes mittelineaarseks. [8]

STM on äärmiselt tundlik igasuguste vibratsioonide ja elektrisüsteemi häirete suhtes, kuna need mõjutavad tunnelvoolu stabiilsust. Seega on usaldusväärsete andmete saamiseks vaja süsteemi müradest isoleerida.

STM-i võib kujutada ette võnkumissüsteemina, millel on terve rida resonantssagedusi. Kui aga välise mehaanilise vibratsiooni sagedus kattub STM-i süsteemi omaga, siis teravik hakkab proovi suhtes vibreerima. Selline teraviku vibratsioon on perioodiline müra, mis muudab uuritava pinna visualiseerimise väga keeruliseks kui mitte võimatuks. Mehaaniliste vibratsioonide mõjude vältimiseks kasutatakse kas passiivset või aktiivset isoleerimissüsteemi. Passiivsed isoleerimissüsteemid neelavad välist vibratsiooni ning takistavad selle jõudmist mõõtesüsteemini ja häirete tekkimist. Heaks näiteks sellisest süsteemist on vedruga ühendatud alus. Aktiivsed isoleerimissüsteemid on aga mehaanilised alused, mis tekitavad välismõjudest tingitud vibratsiooni minimaliseerimiseks *piezo*-süsteemidega vastasmärgilist vibratsiooni (nt *stable table*). [8]

Akustiliste vibratsioonide mõju STM-ile on sarnane mehaaniliste vibratsioonidega. Nende mõjude vähendamiseks ümbritsetakse mõõtekeskkond klaaskupli või vaakumsüsteemiga.

Akustilise vibratsiooni elimineerimisele aitab kaasa ka nn Faraday kapp. Selle kambri siseseinad on kaetud spetsiaalse polümeerkihiga, mis kõrvaldab vibratsioonide mõju süsteemile.

Aga sellel kambril on ka teine väga oluline funktsioon – aparatuuri kaitsmine välise elektrivälja mõjude eest. Kapi välisseinad on valmistatud hästi elektrit juhtivast materjalist, kus elektronid saavad vabalt liikuda. Sattudes välise elektrivälja mõjusfääri, paiknevad elektronid ümber nii, et tasakaalustada seda oma laenguga. Oluline on mainida, et Faraday kapp kaitseb ainult elektrivälja toime eest, kuid mitte staatilise magnetvälja mõjude eest.

STM-i üheks suureks valupunktiks on teraviku asukoha stabiliseerimine proovi pinnal. Kõige rohkem panustab sellisesse ebastabiilsusse töökeskkonna temperatuuri muutus ja aparatuuri erinevate osade soojenemine mõõtmise käigus. Temperatuuri tõusuga kaasnevad termoelastsed deformeerumised, mis omakorda põhjustavad teraviku triivimist. Seda on võimalik vältida töökeskkonna temperatuuri kontrollimisega, mida võimaldavad kallimad aparatuurid ning ka termokompenseerivate elementide kasutamine mõõteseadmes. Iga STM-i võib vaadelda kui mitmest erineva ruumpaisumisteguriga osast koosnevat süsteemi. Termokompenseerivate elementidel on samuti erinevad ruumpaisumistegurid, mille lisamisel peab süsteemi eri osade summaarne ruumpaisumistegur võrduma nulliga. [8]

Kontrollseadmeks on üldiselt STM-i süsteemis lauaarvuti. Katse alguses operaator sisestab katse läbiviimiseks vajalikud tunnelvoolu ja elektrivoolu parameetrid (P), ning alustab teraviku lähendamist pinnale. Tagasisidesüsteemi ülesandeks on selle protsessi kontrollimine. Kui sisestatud parameeter muutub (P_0), siis tagasisidesüsteem tekitab vahesignaali (ΔP). Kehtib seos:

$$\Delta P = P - P_0. \quad (11)$$

Vahesignaali saadetakse operatsiooni täitvale elemendile, mis reguleerib teraviku positsiooni seni, kuni vahesignaal muutub nulliks. Sellisel moel saab suure täpsusega kontrollida teraviku ja proovi vahelist kaugust. [8]

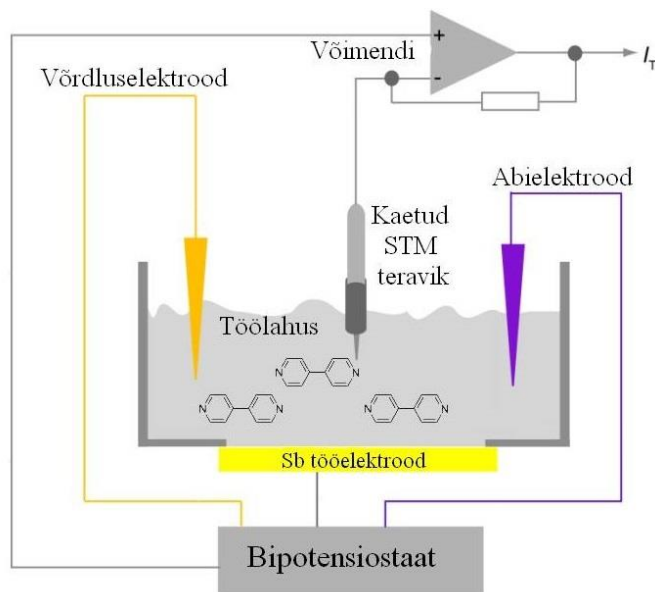
STM-il on kaks töörežiimi: konstatse tunnelvoolu ja konstantse kõrguse režiim. Proovi pinna visualiseerimiseks tuleb valida režiim vastavalt katse tingimustele ning eesmärkidele.

Konstantse tunnelvoolu režiimis on teraviku asend määratud pinna topograafilise ebaühtlusega. Liikumine toimub Z-telje suunas vastavalt tunnelvoolu muutusele, püüdes seda konstantsena hoida. Saadud pilt on kolmemõõtmeline (X,Y,Z–teljed) ja Z-telje väärtused on salvestatud soojusmaatriksina. Režiimi puuduseks on aga suhteliselt väike skaneerimiskiirus, mis on määratud tagasisideahela ja *piezo*-ajami kiirusega. [8,10]

Konstantse kõrguse režiimis ei muutu teraviku Z-telje positsioon. Režiimi eeliseks on see, et võimalik on kasutada suhteliselt suuri skaneerimiskiiruseid võrreldes konstantse tunnelvoolu režiimiga. Puuduseks on aga suur tõenäosus murda teraviku tipp vastu proovi. See tuleneb sellest, et teraviku ja proovi vaheline kaugus on nanomeetri suurusjärgus ning pinna järsk topograafiline muutus võib põhjustada teraviku murdumist. [8,10]

2.1.3. Elektrokeemiline STM

Elektrokeemiline STM meetod (ka *in situ* STM) oli esimene meetod, mis võimaldas uurida vedelik-tahkis piirpinda atomaarsel tasandil. STM-i ja *in situ* STM-i tööpõhimõte on sama, kuid viimase olulised aparatuuri osad on elektrokeemiline mõõterakk ning bipotensiostaat (joonis 1). Elektrokeemilises rakus on kolm elektroodi: võrdlus-, töö- (ehk proov) ning abielektrood. Bipotensiostaat kontrollib nii teraviku kui ka tööelektroodi potentsiaale võrdluselektroodi suhtes. [11]



Joonis 1. *In situ* STM-i skeem. [11]

Abielektrood on tavaliselt valmistatud plaatinast või kullast, kuna need on elektrokeemiliselt inertsed metallid. Võrdluselektroodina kasutatakse tihti hõbe-hõbekloriid elektroodi küllastunud kaaliumkloriidi lahuses (Ag|AgCl küll KCl). Tööelektroodiks on sageli metalli monokristall, sest see on hästi defineeritud kristalse struktuuriga.

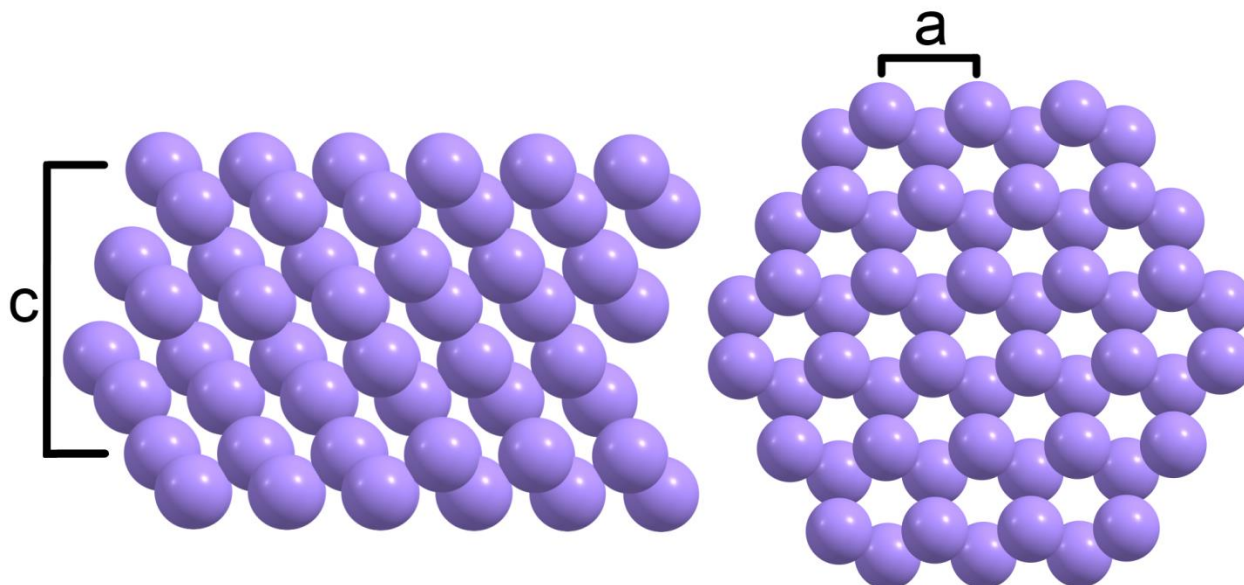
In situ STM katse käigus on väga oluliseks etapiks laenguülekanne. Mõõdetav vool koosneb mitmest komponendist: 1) teraviku tunnelvool; 2) teraviku-elektrolüüdi piirpinnast tulenev Faraday vool; 3) teraviku-elektrolüüdi piirpinnal elektrilise kaksikkihi laadumise-tühjenemise reaktsioonist tulenev vool. Usaldusväärsete andmete saamiseks on oluline, et katse käigus tunnelvool oleks domineerivaks laenguülekanne protsessiks. Vastasel juhul tagasisidesüsteem lihtsalt ei luba teravikul pinnani jõuda. Kuna lekkevoolud on proportsionaalsed lahusesse sukeldatud katmata teraviku pinnaga, siis pinna katmine mittejuhtiva inertse ainega võimaldab minimaliseerida nende osakaalu. [11]

2.2. Antimon

Antimon (Sb) on keemiliste elementide perioodilisussüsteemi VA rühma element ning asub viiendas perioodis. Tema aatomnumber on 51, aatommass on 121,75 ja tema väliskihi elektronkonfiguratsiooniks on $5s^25p^3$. Tüüpilised oksüdatsiooni astmeteks on +3 ja +5, harvemini esineb ka -3. [12]

Antimon on hõbehall sinaka läikega metall, mis on levinud looduses kahe isotoobi seguna: ^{121}Sb (57,3 %) ja ^{123}Sb (42,7 %). Standardtingimusetel on ta kristallilise struktuuriga, kuid omab ka 3 amorfset modifikatsiooni: „valge“, „kollane“ ja „plahvatav“. Antimoni kristall on romboeedrilise sümmeetriaga, mille võre parameetrid on $a = 4,3084 \text{ \AA}$ ja $c = 11,27 \text{ \AA}$ (joonis 2) [13].

Antimoni kristall on kihilise struktuuriga, kus iga aatom on seotud 3 naaberaatomiga samast kihist (aatomite vahekaugus on $2,91 \text{ \AA}$) ja veel 3 naaberaatomiga madalamast aatomkihist (vahekaugus on $3,35 \text{ \AA}$) [14,15]. Selline kihiline struktuur võimaldab elektrokeemilise poleerimise abil saada atomaarselt sileda pinna, mis on oluline *in situ* STM katse edukaks teostamiseks.



Joonis 2. Antimoni kristallstruktuur.

2.3. Adsorptsioon

Adsorptsiooni all mõistetakse aineosakeste iseeneslikku kogunemist faasidevahelisel piirpinnal, mille tulemusena aine kontsentratsioon piirpinnal ületab aine kontsentratsiooni faasi sisemuses. Definitsioonist selgub, et protsessi liikuma panevaks jõuks on Gibbsi vabaenergia muut, mis sõltub aineosakese interaktsiooni iseloomust uuritava pinnaga. Adsorbendi pinda võib kujutleda kui kahedimensionaalset potentsiaalse energia maastikku, mis on dopeeritud eri sügavuste aukude ehk aktiivsete tsentritega, kus saab toimuda adsorptsioon. Vastavalt adsorbtsioonienergia suurusele saab osake pinnal olla teatud aja, seejärel see desorbeerub tagasi faasi sisemusse. Seega võib adsorptsiooni kirjeldada kui iseeneslikku ja pöörduvat protsessi, mida mõjutavad mitmed keskkonna omadused.

2.3.1. Molekulaarset adsorptsiooni mõjutavad tegurid vedelik-tahkis piirpinnal

Üheks Langmuiri isotermi eelduseks on homogeense pinna olemasolu, mis tähendab, et pind on aatomaarselt sile ning adsorptsioonitsentrite jaotus on ühtlane. Kuid reaalingimustes see on praktiliselt võimatu pinnadefektide tõttu. Sellest tulenevalt, ei kata adsorbaadimolekulid ühtlaselt pinda ega moodusta ühtlast kihti, mis on väga oluline korrosiooni inhibeervate kattekihtide moodustumise seisukohast [16].

Kui sorbendina on kasutusel poorne materjal, tuleb arvestada nii sise- kui ka välispinnaga. Adsorptsiooniks kättesaadav sisepind on määratud poori suurusega. Adsorptsioon poori sisepinnal on tugevam võrreldes välispinnaga [17]. Seega on pinna topograafial suur roll adsorptsiooniprotsessis.

Adsorptsiooniprotsessi seisukohast on oluline ka lahusti valik, kuna see mõjutab nii adsorbaati kui ka adsorbenti. Esiteks sõltub lahusti valikust adsorbaadi lahustuvus. On eksperimentaalselt tõestatud, et kahest lahustiga anumast hakkab paremini adsorbeeruma pinnale see adsorbent, mille lahustuvus on antud lahustis madalam. See reegel kehtib juhul, kui teised efektid, näiteks spetsiifilised vastastiktoimed pinnaga, ei ole domineerivad [17,18].

Teiseks tuleb arvestada lahusti ja adsorbendi vastastiktoimega. Adsorptsiooni toimumiseks peavad orgaanilise aine molekulid lahusti molekulid pinnalt välja tõrjuma. Sellisel juhul leiab aset asendusadsorptsioon [18]. Kogu protsessi Gibbsi vabaenergia muut hõlmab endas kõigi osakeste omavaheliste toimete energiad. Eksperimentaalsed andmed näitavad, et teatud orgaaniliste molekulide adsorptsioon langeb sõltuvalt eelnevalt adsorbeerunud lahusti molekulide kogusest. [19]

Adsorptsiooni protsessi kulgemises mängib olulist rolli ka adsorbaadi molekulaarne struktuur, eriti lahus-tahkis piirpinnal, kus toimub lahusti ja lahustunud aine konkurents aktiivsetele adsorptsioonitsentritele. Adsorbaadi spetsiifilised külgrühmad tihti soodustavad seda protsessi. Näiteks tsüsteiini kemisorptsioon Au(111) pinnale on tingitud molekulis merkaptorühma olemasolust [20]. Teisalt vaba elektronpaari või tugevalt elektronegatiivsete aatomite olemasolu mõjutab adsorptsiooni laetud pindadel.

Molekuli suurus osutub oluliseks eelnevalt mittetäielikult sorbendiga täidetud pinna juures. Steerilised takistused põhjustavad ebaühtlast adsorptsiooni isegi siis, kui aktiivtsentreid on piisavalt. [18,21]

Adsorptsiooni mõjutab ka lahustunud adsorbendi kontsentratsioon. Seda tõestab see fakt, et pinna inhibeerimine paraneb lahustunud inhibiitori kontsentratsiooni suurenemisega [18]. Järelikult, mida suurem on lahustunud adsorbendi kontsentratsioon, seda paremini see adsorbeerub pinnale.

Samuti mõjutab adsorptsiooniprotsessi uuritavas keskkonnas lisaks adsorbeeruvale ainele muude ionide olemasolu. Tänu oma laengule saavad nad kas adsorptsiooni soodustada või protsessi tagasi tõrjuda [22]. On teada, et nõrgalt hapestatud 4,4'-BP lahuses (0,5 M Na₂SO₄

juuresolekul) toimub 4,4'-BP adsorptsioon paremini, kuna protoneeritud 4,4'-BP molekulid tõmbuvad negatiivselt laetud adsorbeerunud sulfaatioonide poole [5]. Sulfaatioonide kontsentratsiooni langusega samas lahuses, langeb ka orgaanilise aine adsorptsioon. See on tingitud sellest, et protoneeritud 4,4'-BP molekulid omavahel tõukuvad ning tekitab hõredam adsorptsioonikiht.

Temperatuuri mõju adsorptsioonile on rohkem kaudse kui otsesega mõjuga. Esiteks suureneb temperatuuri tõusuga ka paljude ainete lahustuvus vedelikes. Nagu eelnevalt mainitud, mida madalam on orgaanilise aine lahustuvus lahustis, seda paremini see adsorbeerub pinnale. Kuid on võimalik ka vastupidine protsess: temperatuuri tõusuga lahustuvus langeb ja järelkult adsorptsioon suureneb. Selles kontekstis on temperatuuri kasv kahepoolse mõjuga [17]. Teiseks on adsorptsioon eksotermiline protsess. Seega tõrjub temperatuuri tõus protsessi tagasi. Kolmandaks on kõrgel temperatuuril molekulide kineetiline energia piisav, et lõhkuda molekulidevahelised sidemed adsorbaatkattes ning ületada sidumisenergiat adsorbentiga, mille tulemusega adsorbaat desorbeerub pinnalt. [20]

Tänu metalli elektrijuhtivusele on sellele võimalik rakendada potentsiaalide erinevust välise jõuallika abil. Sõltuvalt potentsiaalide erinevuse väärtustest laadub pind vastavalt elektronide puudusele või liiasusele kas positiivselt või negatiivselt. Negatiivselt laetud pind soodustab positiivselt laetud ionide adsorbeerumist ja vastupidi. Kui positiivsete ja negatiivsete laengute hulgad on võrdsed, siis on elektoodi pinnalaeng võrdne nulliga. Mida lähemal on metall oma null-laengu potentsiaalile, seda kergem on neutraalsel orgaanilisel molekulil metallile adsorbeeruda. See on eriti oluline nende orgaaniliste molekulide jaoks, mis ei kemisorbeeru ning mille adsorptsioon on nõrgem pindaktiivsete ionide adsorptsioonist. [18]

2.3.2. Orgaaniliste molekulide iseorganiseerumist mõjutavad tegurid vedelik-tahkis piirpinnal

Molekulaarne iseorganiseerimisprotsess on defineeritud kui molekulide iseeneslik organiseerumine stabiilsetesse, struktureeritud ja mittekovaalentselt seotud agregaatidesse tasakaalulises olekus [23]. See eeldab väikeste plokkide olemasolu, mis saavad nii moodustada kui ka lõhkuda sidemeid hetkeni, kui süsteem jõuab stabiilsesse tasakaaluolekusse. Kuid reaalsetes tingimustes juhtub tihti, et süsteem piirdub kineetiliselt limiteeritud olekuga, millele vastab enesepakkimise mõiste. Siin peab kindlasti tegema vahet iseorganiseerivuse ja

enesepakkimise mõistetele [24]. Kuigi protsessid on sarnase mehhanismiga, on nende tulemused on erinevad. Enesepakkimine toimub, kui molekulide vool on suur ja nende difusioon pinnal on madal. Teisalt toimub iseorganiseerumine madala molekuli voolu ja kõrge difusiooniga pinnal. Sellel juhul saavad molekulid suurema liikumisvabaduse pinnal, mille tulemusena saavutab süsteem soovitud tasakaaluoleku.

Termodünaamiliselt tasakaalustatud struktuuri loomist soodustab ka temperatuurivahemiku valik, kuna struktuuri moodustumine sõltub tugevalt molekuli-molekuli ja molekuli-substraadi vahelistest interaktsioonidest. Adsorbaadi temperatuuri kasvamisega suureneb molekulide kineetiline energia E_{kin} , mis võimaldab ületada desorptsioonibarjääri E_d pinnal. Siin tuleb arvestada, et molekulide kineetiline energia ei tohi ületada sidumisenergiat E_b , sest muidu osakesed desorbeeruvad pinnalt. [20]

Ei tohi unustada ka molekulidevahelist interaktsioonienergiat E_{inter} . Sellise interaktsioonita ei ole võimalik saada korrapärast struktuuri, kuna see hõlmab endas informatsiooni ettemääratud plokkide ruumilisest paiknemisest. Sellise energia väärtus peab olema samas suurusjärgus kineetilise energiaga ehk nõrk. See tähendab, et molekulaarsetel üksustel peab olema piisavalt energiat, et uurida kohaliku energia lainestust ning identifitseerida tasakaalulist struktuuri. Siiski peab see olema piisavalt nõrk, et vältida molekulide nn kokkukleepimist ja piisavalt tugev, et moodustada stabiilset tasakaalulist struktuuri. Selline kokkukleepimine on pöördumatu protsess, mis töötab molekulide difusiooni vastu pinnal. Kokkuvõtteks peab iseorganiseerumisprotsessi toimumiseks täitma süsteem järgnevad energia tingimused: $E_b > E_{inter} \geq E_{kin} > E_d$ [20].

Üks lisaaspekt, millega tuleb arvestada, on molekulide võime nii füüsikaliselt kui ka keemiliselt adsorbeeruda. On teada, et keemilise adsorptsiooni energia on füüsikalisest palju suurem. Sellega kaasneb kõrge difusioonibarjäär, mille tõttu ei saa molekulid pinnal iseorganiseeruda. Nende molekulide asend ei olene intermolekulaarsete jõudude tugevusest vaid adsorptsioonienergiast ning seetõttu kovalentselt seotud molekulikihte ei loeta iseorganiseerunud struktuurideks vaid pigem superstruktuurideks. Erandiks on aga situatsioon, kus adsorbendi pinna aatomite liikuvus on nii suur, et need moodustavad adsorbaadi kemisorbeerunud molekuliga uue ehitusploki. Uue ploki ümberpaigutamine toob kaasa adsorbendi lokaalse reorganiseerumise ning pind restruktureeritakse täielikult. Kovalentse väävl ja kulla sidemega alkaantiooli ja Au(111) kompleks on heaks näiteks sellisest plokist. [20]

Et minna füüsikaliselt adsorbeeritud olekust üle kemisorbeerunud olekusse, peab molekul ületama adsorptsioonienergia barjääri. Kui termiline energia on liiga madal, siis jäävad molekulid füüsikaliselt sorbeerituna pinnale ning uuritakse nende iseorganiseerivust. Kui aga molekulid saavad seda barjääri ületada, tekib kemisorbeeritud olek. Need molekulid, nagu eelnevalt mainitud, saavad moodustada liikuva kompleksi adsorbendi pinnaatomitega, mille omadused erinevad füüsikaliselt adsorbeerunud molekulidest.

Orgaaniliste ühendite iseorganiseerivuse käigus peab kindlasti arvestama ka intermolekulaarsete interaktsioonidega. Tänu oma selektiivsusele ja hästi defineeritavale orientatsioonile pakub vesinikside teadlastele selles protsessis rohkem huvi kui teised interaktsioonid [25]. Samuti dipool-dipool interaktsioon põhjustab väga selektiivset ja seega kontrollitavat molekulide orientatsiooni. Selle interaktsiooni mõju molekulide orientatsioonile võib demonstreerida porfüriini klassi molekuli näitel [20,21]. Varieerides porfüriini molekulis asendajate positsioone ja arvu, on võimalik ennustada kihi struktuurset kuju [20]. Ka metalli aatomiga kompleksi moodustamine võib pakkuda piisavat selektiivsust ja orientatsiooni. Kõik teised interaktsioonid, van der Waalsi ja elektrostaatilised interaktsioonid, on mitteselektiivsed. Vaatamata oma nõrkusele muutuvad van der Waalsi jõud eriti olulisteks pikkade alkaaniahelatega molekulide adsorbeerumise käigus.

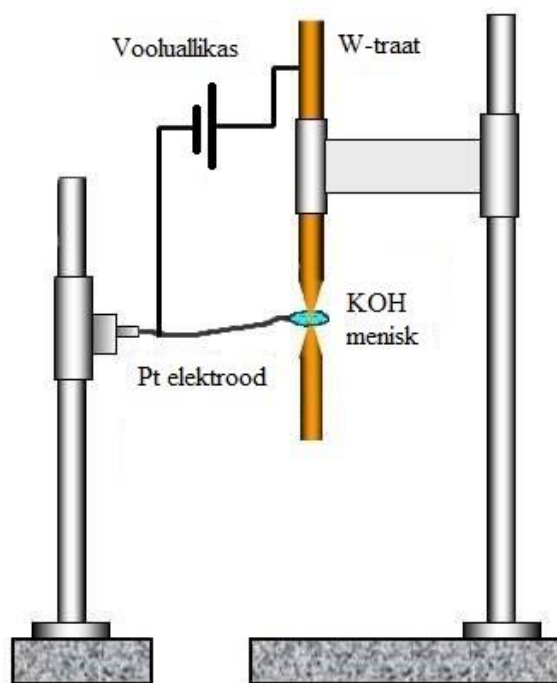
Et uurida adsorbeeruvate molekulide orientatsiooni sõltuvust elektrilisest potentsiaalist, viis Li-Jun Wani uurimisrühm läbi järgneva katse. HClO_4 lahusest sadestati Cu(111) pinnale 2,2'-bipüridiini (edaspidi 2,2'-BP) kiht. Saadud struktuuri uuriti STM-i abil ning pinda visualiseeriti erinevatel potentsiaalidel. Elektrilisi potentsiaale määrati pöörduva vesinikelektroodi (edaspidi RHE) suhtes. Katseandmetest tuli välja, et 0 V (vs RHE) juures, paiknesid 2,2'-BP molekulid horisontaalses asendis. Muutes potentsiaali positiivsemaks, hakkavad molekulid ennast ümber korraldama vertikaalsesse asendisse, mis jõuab maksimumini $E = 0,1$ V juures ja püsib kuni $E = 0,3$ V. Molekulide reorganiseerumine horisontaalsest orientatsioonist vertikaalsesse on pöörduv protsess. Seda fakti toetavad ka pindvõimendatud infrapunaneeldumisspektroskoopia (edaspidi SEIRAS) tulemused. 2,2'-BP molekulil on kaks adsorptsiooni piiki 1486 ja 1597 cm^{-1} juures, mille intensiivsus sõltub molekuli asendist ning suureneb potentsiaali suurenemisega. Seega võib järeldada, et orgaaniliste molekulide orientatsiooni on võimalik reguleerida pinna potentsiaali muutmisega. [26]

3. Eksperimendi metoodika

3.1. Volframtraadist STM teravike valmistamine

STM-i lahutusvõime sõltub metallist teraviku tipu teravusest. Seega on vaja kiiret ja lihtsat meetodid, millega suure reprodutseeritavusega teravatipulisi teravikke valmistada. Käesolevas töös kasutati Tartu Ülikooli Keemia Instituudi pinnauuringute labori töötajate poolt modifitseeritud elektrokeemilise söövitamise meetodit. See põhineb teravatipulise teraviku valmistamisel volframtraadist elektrokeemilise söövitamise teel.

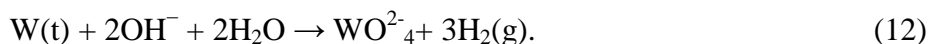
Alguses võetakse kindla pikkusega volframitraat (puhtusega 99,95%). Peenikest traati, mille diameeter on 250 mikromeetrit, loputatakse korduvalt kontsentreeritud HF happes. See on vajalik selleks, et vabaneda igasugusest mustusest ning adsorbaadikihist, mis võib hiljem mõjutada teraviku sümmeetriat. Seejärel loputatakse traati Milli Q^+ vees, et vabaneda happejääkidest. Volframtraadi elektrokeemilise söövitamise seade on toodud joonisel 3:



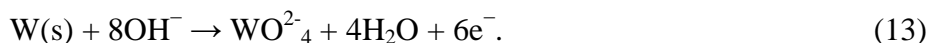
Joonis 3. Volframtraadi elektrokeemilise söövitamise seade [8].

Seade koosneb välisest vooluallikast, ampermeetrist, Pt-traadist valmistatud rõngast, statiivist ja W-traadist. Vooluallika positiivne klemm ühendatakse W-traadiga ning negatiivne Pt-traadiga.

Söövitusreagendina kasutatakse 5M KOH lahust, mis kantakse Pt-rõngale. Tekib lahuse menisk, millest läbi torgatakse W-traat. Rakendades ~1,6 V anoodset voolu hakkab W-traadi ja KOH lahuse piirpinnal toimuma reaktsioon:



Anoodil toimub volframi oksüdeerumine:



Katoodil aga vee redutseerumine vesinikuks:



Reaktsioon toimub seni, kuni traat on läbi söövitatud ja teravik kukub alla või kogu KOH reageerib ära ning menisk puruneb. Varieerides statiiviga traadi kõrgust meniski suhtes, on võimalik saada teravikke teravama ning lühema tipuga. Saadud teravikke loputatakse alguses kontsentreeritud HF ja hiljem veega, et vabaneda elektrokeemilise söövitamise jääkidest.

Sellisel moel saadud teravik ei sobi aga *in situ* STM-i katsete läbiviimiseks, kuna lahuses töötamise ajal tekkivate Faraday ja mahtuvusvoolude osakaal on liiga suur võrreldes mõõdetava tunnelvooluga. Nende minimaliseerimiseks peab teraviku katma spetsiaalse mittejuhtiva ainega. Selleks kasutati spetsiaalset ApiezonTM vaha. Teravik sukeldati vedela vaha sisse nii, et kiht oleks ühtlane ning kataks kogu teraviku peale tipu.

3.2. Katse kirjeldus

Enne katseseadme kokkupanemist pesti rakk, abielektrood ja kõik katseks vajalikud klaasnõud kuumas kontsentreeritud väävelhappes ($T = \sim 90^\circ\text{C}$), millele oli lisatud väikeses koguses 30 % vesinikperoksiidilahust, ning seejärel loputati korduvalt Milli Q⁺ veega.

Töölahusena kasutati $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 3,0 \times 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3,0 \times 10^{-3} \text{ M } 4,4'\text{-BP}$ vesilahust. Lahuste valmistamiseks kasutati järgnevaid kemikaale: H_2SO_4 (kahekordselt destilleeritud, Aldrich), 4,4'-bipüridiin (Fluka *purum*, puhtus > 99%), Milli Q⁺ vesi ja Na_2SO_4 , mida eelnevalt kuumutati vee ja võimalike orgaaniliste lisandite eemaldamiseks 700°C juures viis ööpäeva. Õige ainehulga kaalumiseks kasutati 5 komakohatäpsusega analüütilist kaalu KERN ABT 220-5DM. Lahus valmistati 25 ml mõõtkolbi. Lahuse ühtlustamiseks raputati kolbi intensiivselt. Seejärel toimus elektrokeemilise raku esialgne kokkupanemine. Rakuplaadile paigaldati teflonist valmistatud elektroodihoidja, kuhu hiljem kinnitusid abi- ja tööelektrood.

Hoidja küljele paigaldati Luggini kapillaar ühendamaks Ag|AgCl küllastunud KCl-s võrdluselektroodi töökeskkonnaga. Abielektrood paigaldati kohe hoidja külge.

Rakk ja küllastumishõlme valatud töölahus pandi kinnaskappi argooni keskkonda ning juhiti argooni lahusest läbi vähemalt 30 minuti jooksul. Kasutatud argoon on 99,99% puhtusega ning on vajalik, et vabaneda kinnaskapis olevast õhuhapnikust. Hapnik on tugev oksüdeerija ning põhjustab ebameeldivaid redoksreaktsioone töökeskkonnas.

Kui lahus on piisavalt küllastunud, siis võib töörakku paigaldada ka tööelektroodi. Elektrodihooldjasse paigaldatakse värskelt elektrokeemiliselt poleeritud Sb(111) monokristalne elektrood, valatakse peale töölahus ning Luggini kapillaari kaudu ühendatakse võrdluselektrood. Seejärel ühendatakse rakk mõõtesüsteemiga ning tööelektroodile rakendatakse potentsiaal $E = -0.9 \text{ V vs Ag|AgCl}$ (küllastatud KCl-s). Kui süsteem on stabiliseerunud ning voolud piisavalt madalad, kinnitatakse rakk mikroskoobi alla. Raku ümber paigaldati kaitsekuppel, et säilitada õhuhapniku vaba keskkonda. Mikroskoop tõsteti kinnaskapist Faraday kappi ning alustati teraviku lähendamisega.

Mõõtmised viidi läbi Molecular Imaging PicoSPM mikroskoobiga konstantse voolu režiimil. Skaneerimise vältel tuli pidevalt mõõtetulemusi jälgida ja vajadusel teha muudatusi mikroskoobi töörežiimis. Mõõtmise käigus muudeti tunnelvoolu tugevust, tagasiside kiirust ning teraviku ja objekti vahelist eelpingestatust.

Andmete töötlemiseks ja analüüsimiseks kasutati programmi Gwyddion [27].

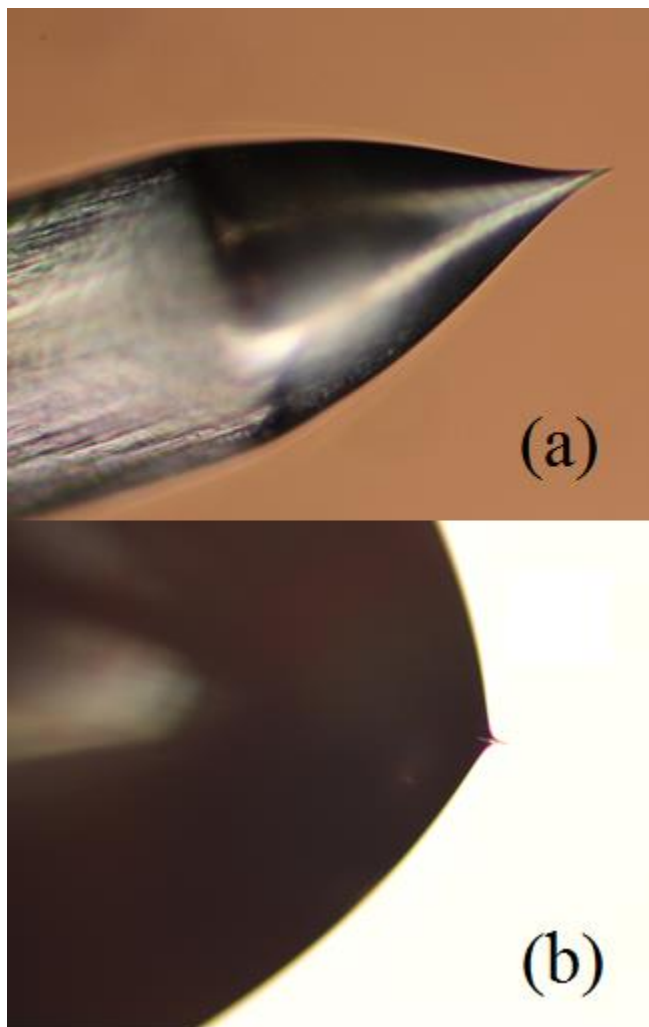
4. Tulemused ja arutelu

4.1. Volframtraadist STM teravike valmistamine ja kvaliteedi hindamine

Joonisel 4 on demonstreeritud elektrokeemilise söövitamise meetodil valmistatud teravik enne (a) ja pärast katmist (b). Teravike kvaliteeti hinnati Meiji MX8530 optilise mikroskoobi abil. Selleks kasutati 20x suurendusega helevälja visualiseerimise režiimi. Hinnati vahakihi homogeensust, paksust ja teraviku katmise ulatust, teraviku tipu teravust ning deformeeritust. Kui selgus, et teraviku tipp on deformeerunud ja/või nūri, siis teravik kuulutati kasutuskõlbmatuks katse läbiviimiseks. Kui aga probleem tekkis vahakihi tõttu, siis teravikud saadeti ümberkatmisele. Tihti juhtus, et teraviku tipp jäi paksu vahakihi sisse. Sellises olukorras on samuti võimalik proovida teravikku uuesti katta. See ei pruugi parandada teraviku kvaliteeti, kuna tipu struktuur võis saada kahjustatud esialgse katmise käigus. Selliste teravike kvaliteeti ei saa kontrollida mikroskoobiga, vaid neid peab proovima reaalses tingimustes.

Järgmiseks kontrollietapiks oli teraviku lekkevoolu jälgimine. Tööks sobiva teraviku lekkevoolud vesilahustes on nullilähedased (lekkevoolu mõõtühikuks on nA), kui aga lekkevool oli nullist tunduvalt suurem, siis viitas see kas teraviku ebapiisavale vahaga katmisele või pragudele vahakihis. Vaatamata mõõdukatele lekkevooludele, töötasid mõned teravikud aga väga hästi andes kvaliteetseid pinnapilte.

Viimaseks kontrollietapiks on Sb(111) pinna kujutise formeerimine. Suurepäraseid teravikud on hea lahutusvõimega ja võimelised andma aatomlahutuse isegi suuremate piltide puhul (30 nm pilt). Tipu teravuse kahanemisega kahaneb ka teraviku lahutusvõime ning nürimad teravikud ei pruugi pinna aatomlahutust üldse anda. Sellised defektid nagu mitmetipilisus, mikronüridus ja mikrosaastatus kahjustavad samuti formeeritavat pinnakujutist peal. Seega, mitte kõikide teravikega, mis mikroskoobi all näevad ideaalsed välja, pole võimalik suurepäraseid tulemusi saada ning vastupidi – kõik kehvema kujuga teravikud pole defektsed. Teraviku tõelisest töövõimekusest saab teha järeldusi ainult katse käigus.

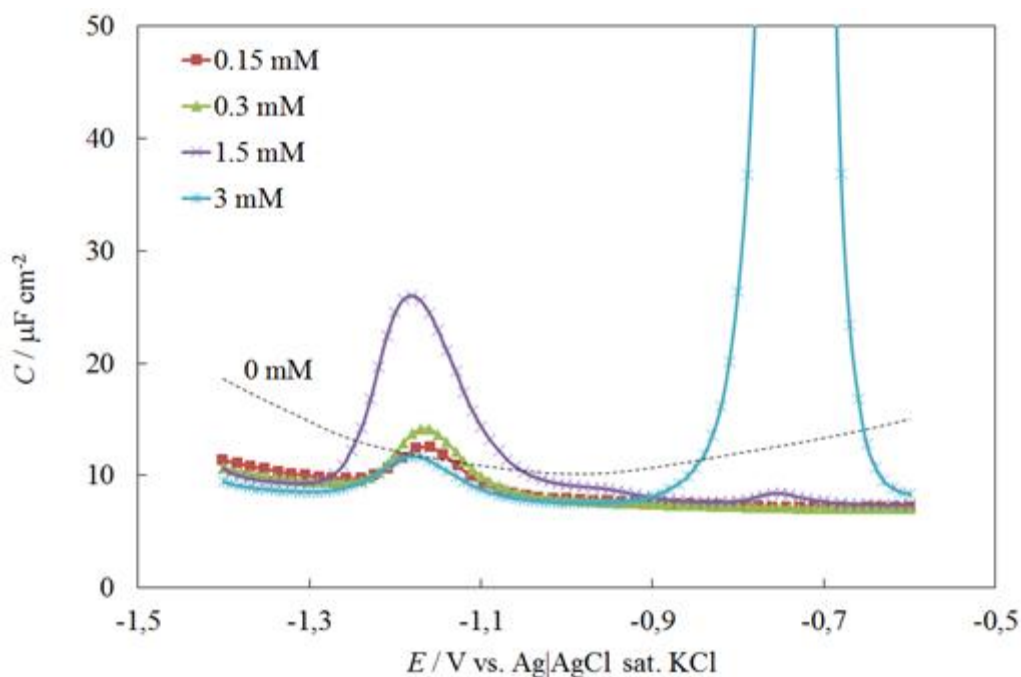


Joonis 4. Elektrokeemilise söövitamise meetodil valmistatud STM teravik enne (a) ja pärast ApiezonTM vahaga katmist (b).

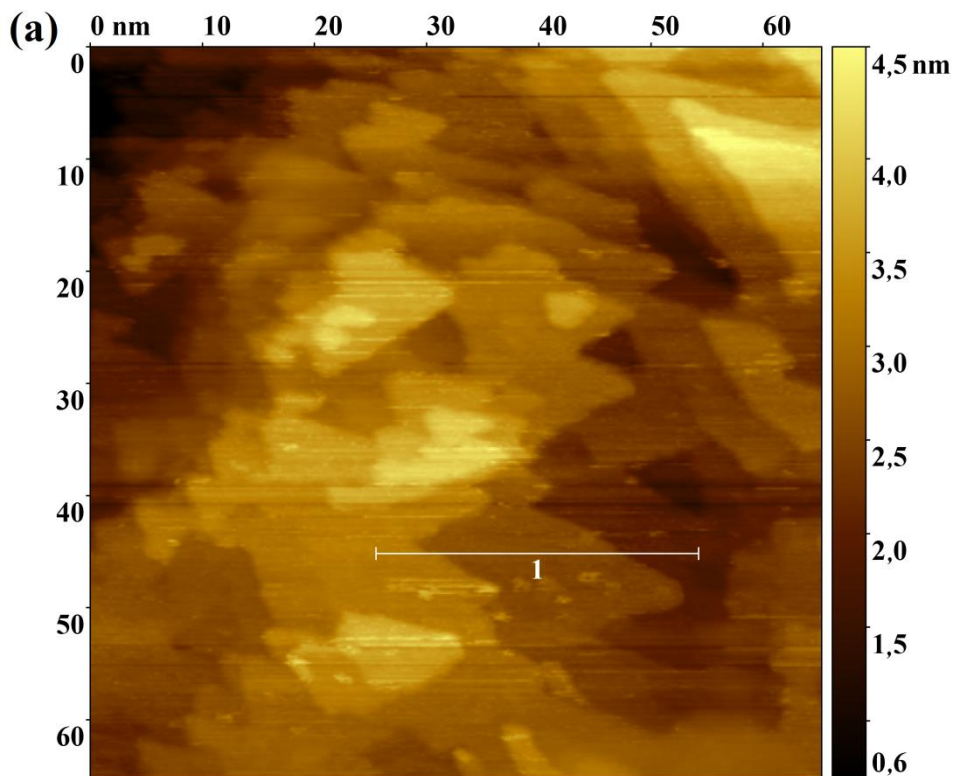
4.2. 4,4'-bipüridiini adsorptsioon monokristalsel Sb(111) elektroodil

Selgitamaks töö käigus rakendavate potentsiaalide vahemikku kus ei toimu elektrokeemilisi protsesse, viis Tartu Ülikooli rakenduselektrokeemia õppetooli teadur Heili Kasuk läbi elektrokeemilised impedantsspektoskoopia mõõtmised eri 4,4'-BP kontsentratsioonidega lahustes (joonis 5). Vastavalt järjestikmahtuvuse potentsiaalist sõltuvuse (CE) graafikule, mõõdetuna sagedusel 210 Hz, valiti rakendatavaks potentsiaalide vahemikuks $-1,35 \text{ V} < E < -0,6 \text{ V}$. Joonisel 5 toodud CE sõltuvuste järgi on näha, et lahustes, milledele lisati 4,4'-BP-i, on mahtuvuse sõltuvused potentsiaalist oluliselt erinevad lahusest, millele 4,4'-BP-i ei lisatud (ehk foonilahus). CE kõverad 4,4'-BP-i lisandiga lahuste korral erinevad foonilahuse

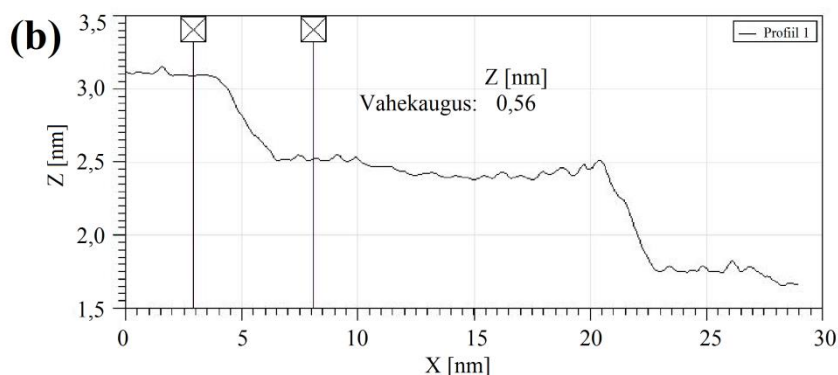
mahtuvusekõverast kogu mõõdetavas potentsiaalide vahemikus, olles peamiselt madalama väärtusega, kuid esinevad ka kaks piiki, vastavalt potentsiaalidel $-1,2\text{ V}$ ja $-0,75\text{ V}$. Eriti tugevalt on antud piigid väljendunud kontsentreeritumate 4,4'-BP lahuste korral. Vastavalt mõõdetud CE kõveratele eeldati, et iseorganiseeruvaid 4,4'-BP-i kihte võib õnnestuda visualiseerida potentsiaalides vahemikkudes $-1,3\text{ V} < E < -1,1\text{ V}$ ja $-0,9\text{ V} < E < -0,6\text{ V}$, ehk alades, kus toimuvad tasakaalulised laenguülekande protsessid, mis võivad vastata 4,4'-BP-i spetsiifilisele adsorptsioonile Sb(111) pinnal. Samuti eeldati, et iseorganiseeruvaid struktuure võib eelkõige visualiseerida just kontsentreeritumates 4,4'-BP-i lahustes, kuna vastavates lahustes on piikide pindala suurem, mis viitab suuremale 4,4'-BP adsorptsioonile. Seetõttu viidi läbi *in situ* STM mõõtmised $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 3,0 \times 10^{-4}\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3,0 \times 10^{-3}\text{ M 4,4'-BP}$ vesilahuses.



Joonis 5. Järjestikmahtuvuse sõltuvus potentsiaalist süsteemis Sb(111)| $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 3 \times 10^{-4}\text{ M H}_2\text{SO}_4 + x\text{ M 4,4'-BP}$ vesilahuses mõõdetuna vahelduvvoolu sagedusel 210 Hz .



$E = -0.9$ V vs Ag/AgCl küll KCl; $I_{el} = -2,15$ μ A; $I_{tun} = 1,8$ nA; $E_{bias} = 50$ mV

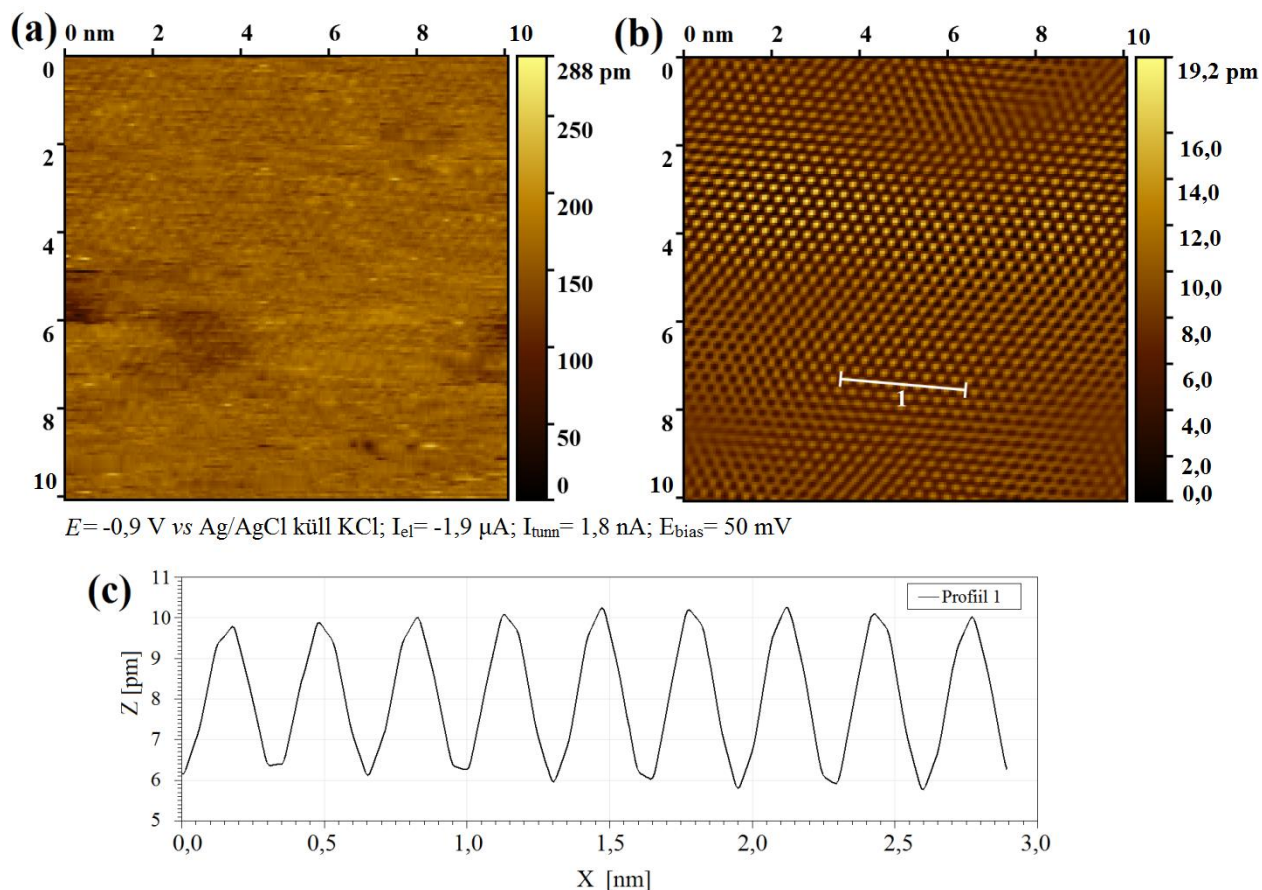


Joonis 6. *In situ* STM pilt Sb(111) elektroodi pinnast 0,5 M Na₂SO₄ + 3×10^{-4} M H₂SO₄ + 3×10^{-3} M 4,4'-BP vesilahuses ($E = -0,9$ V) (a) ja pinna kõrgusprofiil joonisel märgitud joonel (b).

Joonisel 6a on toodud *in situ* STM pilt monokristalse Sb(111) elektroodi pinnast 0,5 M Na₂SO₄ + $3,0 \times 10^{-4}$ M H₂SO₄ + $3,0 \times 10^{-3}$ M 4,4'-BP vesilahuses potentsiaalil $-0,9$ V. Antud STM-i pildilt on näha, et visualiseeritud on vaid elektrokeemiliselt poleeritud Sb(111) elektroodi pind, mis koosneb atomaarselt siledatest platoodest ja astangutest. Samuti on täheldada antimonile iseloomulikke kolmnurkseid struktuure, mis on kooskõlas antimoni (111) tahu kristallograafilise ehitusega. Pildil on võimalik vaadelda ka Sb(111) kristalli astanguid, mis

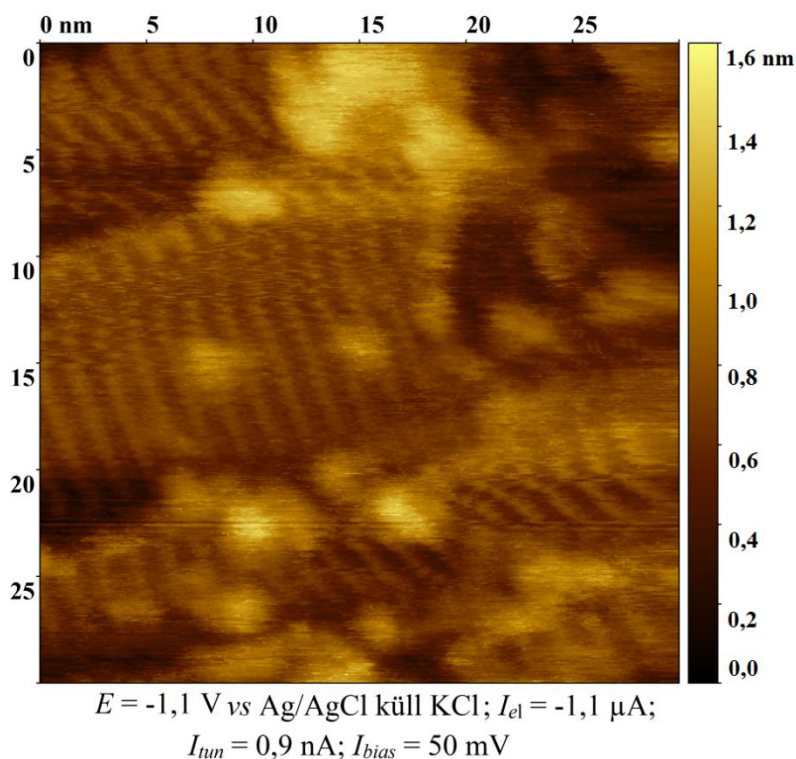
vastavad kahe antimoni kaksikkihi kõrgusele ($z = 5,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$), osade astangute kõrgused on aga mitmekordsed (joonis 6b). Samas ei ole antud STM pildi puhul võimalik detekteerida adsorbeerunud 4,4'-BP molekule ega moodustuvaid kõrgorienteeritud struktuure. See viitab asjaolule, et antud potentsiaali alas on 4,4'-BP molekulid küll elektrilises kaksikkihis ning seega mõjutavad mahtuvuse väärtust, kuid kuna vastavad molekulid ei moodusta kõrgelt orienteeritud struktuure ega moodusta pinnaga spetsiifilisi sidemeid, ei ole võimalik neid *in situ* STM meetodiga visualiseerida. Sarnane probleem elektrod|elektrolüüt piirpinnal olevate molekulide visualiseerimisel on ka metalli pinnal adsorbeeruvate vee molekulidega, mis moodustavad küll orienteeritud struktuure, kuid need ei ole piisavalt jäigad, et teraviku interaktsioonil pinnaga neid pinnalt laiali ei pühitaks [28].

Joonis 7a demonstreerib monokristalse Sb(111) elektroodi pinnal saavutatud *in situ* STM atomaarset lahutust 0,5 M Na₂SO₄ + $3,0 \times 10^{-4}$ M H₂SO₄ + $3,0 \times 10^{-3}$ M 4,4'-BP vesilahuses -0,9 V juures. Samuti on näidatud vastava pildi Fourier teisendusega töödeldud pilt (joonis 7b), millest on eemaldatud välisvibratsioonidest ja termotriivist tulenevad defektid. Joonisel 7c on toodud aatomlahutuse pildi kõrgusprofiil, millest selgub, et pinnal on regulaarne atomaarselt sile struktuur sammuga $3,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$. Sarnast tulemust on foonilahuse mõõtmisel näidanud eelnevad eksperimentaatorid [29,30] ning see vastab Sb(111) kristalli pinna elektroonsete tsentrite vahelisele kaugusele. Antud tulemusest saab järeldada, et potentsiaalil $E = -0,9 \text{ V}$ adsorbeeru 4,4'-BP molekulid spetsiifiliselt Sb(111) pinnale. Vaatamata asjaolule, et antimon on võrreldes teiste metallidega oluliselt hüdrofoobsemate omadustega [31] ja seega pigem lipofiilse pinnaga pool-metalliline element, ei ole null-laengu potentsiaali alas võimalik orgaanilise aine molekule visualiseerida. Antud tulemus on erinev oluliselt hüdrofiilsema Au(111) pinnal saadud tulemusega [4], kus 4,4'-BP molekulid adsorbeeruvad null-laengu potentsiaali juures tiheda kihina. Sellest võib järeldada, et madala pinnalaengu korral mõjutavad 4,4'-BP adsorptsiooni pigem pinna Lewis'e happelised omadused, kuna 4,4'-BP-i puhul on tegemist mõõdukalt tugeva Lewis'e alusega.



Joonis 7. *In situ* STM analüüsil saadud aatomlahutus (a), selle Fourier' töötlus (b) ja kõrguse profiil (c) Sb(111) pinnast 0,5 M Na₂SO₄ + 3,0×10⁻⁴ M H₂SO₄ + 3,0×10⁻³ M 4,4'-BP vesilahuses ($E = -0,9$ V).

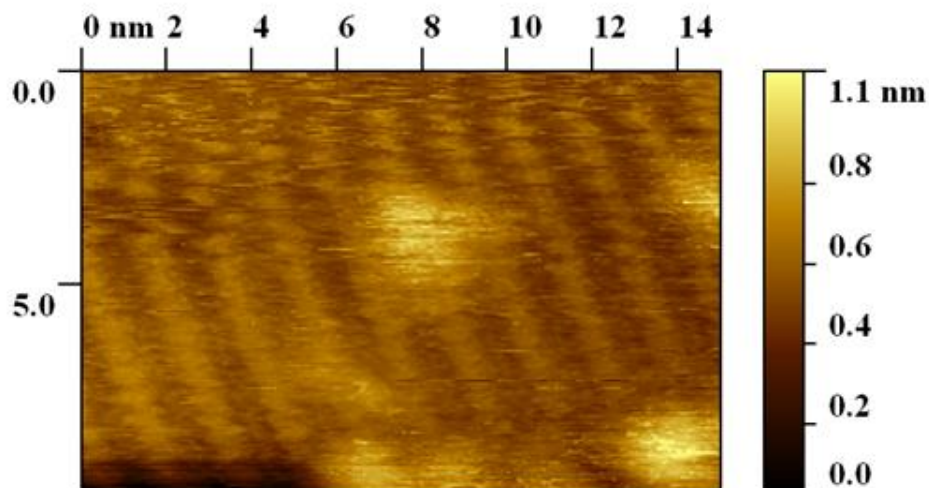
Elektroodi polariseerimisel katoodsematele potentsiaalidele muutub aga pind veelgi hüdrofoobsemaks ning CE graafikul võib täheldada, et hakkab toimuma mahtuvuslik protsess. Joonisel 8 on toodud *in situ* STM pilt Sb(111) elektroodi pinnast 0,5 M Na₂SO₄ + 3,0×10⁻⁴ M H₂SO₄ + 3,0×10⁻³ M 4,4'-BP vesilahuses potentsiaalil -1,1 V. Antud pildil on kirjeldatud elektroodi vastava protsessi toimumise algaasis. STM pildilt on näha, eelnevalt atomaarselt siledale Sb(111) astangutele moodustuvad struktureeritud molekulaarsed read. Samuti on näha, et vastavad read moodustuvad eri astangute peal eri suundades. Vastavate ridade vaheline kaugus on ligikaudu 15±0.2 Å, mistõttu võib järeldada, et need on tingitud 4,4'-BP molekulide spetsiifilisest adsorptsioonist Sb(111) piirpinnale.



Joonis 8. *In situ* STM pilt Sb(111) elektroodi pinnast 0,5 M Na₂SO₄ + 3×10⁻⁴ M H₂SO₄ + 3×10⁻³ M 4,4'-BP vesilahuses ($E = -1,1 \text{ V}$).

Samas võib täheldada, et moodustuv struktuur on väikese pakketihedusega, mistõttu võib oletada, et 4,4'-BP molekulid adsorbeeruvad pinnale lapiti ning interakteeruvad pinnaga eelkõige läbi aromaatsete tuumade elektrostaatilisest vastastikmõjust, mis selgitab ka moodustuva struktuuri erinevat orienteeritust pinna eri astangutel. Vastav tulemus on jällegi kontrastiks 4,4'-BP-i adsorptsioonile Au(111) pinnal [4], kus molekulid adsorbeeruvad pinnale eelkõige läbi 4,4'-BP molekuli lämmastiku aatomitel asuvate elektronpaaride, mistõttu moodustuvad väga tihedad spetsiifiliselt adsorbeerunud molekulide struktuurid.

Joonisel 9 on toodud suurendus iseorganiseeruvatest ridadest Sb(111) pinnal. Antud *in situ* STM pildilt on näha, et moodustuv kõrgorienteeritud struktuur koosneb 4,4'-BP molekulide ridadest mis on orienteeritud vastavalt 4,4'-BP molekuli läbivat pikitelge. Samuti võib täheldada, et vastavad read ei ole tihedalt pakitud, vaid sarnaselt Bi(111)|4,4'-BP [5] süsteemile asuvad ridade vahel tühimikud.



$E = -1,1 \text{ V vs Ag/AgCl}$ küll KCl; $I_{el} = -1,2 \text{ } \mu\text{A}$;
 $I_{tun} = 0,9 \text{ nA}$; $I_{tun} = 50 \text{ mV}$

Joonis 9. *In situ* STM pilt Sb(111) elektroodi pinnast $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 3 \times 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3 \times 10^{-3} \text{ M 4,4'-BP}$ vesilahuses ($E = -1,1 \text{ V}$).

Kuigi vastavalt CE kõverale on katoodisel mahtuvuse platool mahtuvuse väärtused veelgi madalamad kui foonilahuses, võrrelduna null-laengu potentsiaali alaga, ei olnud võimalik antud töö raames vastavas potentsiaalide vahemikus piirpinnal visualiseerida orienteeritud kihtide moodustumist. Kuna CE graafik viitab, et vastavatel potentsiaalidel on süsteem tasakaaluline, võib oletada, et moodustub mahukam adsorptsiooniline kiht, mis muudab elektroodi pinna passiivseks.

5. Kokkuvõte

Antud töö eesmärgiks oli uurida 4,4'-bipüridiini (4,4'-BP) adsorptsiooni antimoni monokristalli (111) tahul *in situ* STM meetodiga. Vastavalt eelnevalt avaldatud teaduskirjandusele [4–6] on teada, et 4,4'-BP moodustab mitmetel erinevatel metallidel eri struktuuridega iseorganiseeruvaid monokihte, mis võiksid leida rakendust metallide korrosiooni inhibeerimisel, aga ka molekulaarlülitites ja molekulaarmäludes.

Kirjanduse ülevaates käsitletakse *in situ* skanneeriva tunnelmikroskoobi (STM) tööpõhimõtteid, volframtraadist teravike valmistamist elekrokeemilise söövitamise meetodil ja väikese molaarmassiga iseorganiseeruvate orgaaniliste ühendite adsorptsiooni metallide piirpindadel. Antud töö eksperimentaalses osas õpiti selgeks volframtraadist leelise lahusest *in situ* STM teravike söövitamine ning samuti vastavate teravike elektriline isoleerimine vahaga. Vastavaid isevalmistatud teravikke kasutati ka hilisemalt elektrookeemilise STM-i meetodil piirpindade visualiseerimisel. Viidi läbi katsed $\text{Sb}(111)|0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 3,0 \times 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3,0 \times 10^{-3} \text{ M 4,4'-BP}$ vesilahuse süsteemis, et vaadelda, kas ka antud süsteemis moodustuvad iseorganiseeruvad 4,4'-BP-i monokihid ning kas potentsiaali varieerimine mõjutab vastavate kihtide struktuuri.

Selgus, et töö käigus valmistatud STM teravikud olid kõrge kvaliteediga ning õnnestus visualiseerida stabiilsed $\text{Sb}(111)$ monokristalli pinna aatomstruktuurid. Aatomlahutusega $\text{Sb}(111)$ pinnastruktuure oli võimalik vaadelda potentsiaalil $-0,9 \text{ V Ag|AgCl}$ võrdluselektroodi suhtes küllastunud KCl lahuses. Antud tulemus on samuti kooskõlas Heili Kasuki poolt mõõdetud järjestikmahtuvuse sõltuvusest potentsiaalist graafiku andmetega, mille järgi null-laengu potentsiaali alas mahtuvus 4,4'-BP lisandiga süsteemides oluliselt pindinaktiivse elektrolüüdi lahuses mõõdetud mahtuvuse kõverast ei erine. Antud ilming viitab asjaolule, et 4,4'-BP-i molekulid ei ole antud potentsiaalil pinnale spetsiifiliselt adsorbeerinud, kuid mõjutavad siiski elektrilise kaksikkihi struktuuri. Potentsiaalil $-0,9 \text{ V}$ on eksperimentaalsete tulemuste põhjal võimalik visualiseerida antimonile iseloomulikke kolmnurkseid struktuure, mis vastavad $\text{Sb}(111)$ -tahu kristallograafilisele ehitusele ning kahe monoatomaarse $\text{Sb}(111)$ kihi kõrgusega atomaarselt siledaid platoosid.

Pinna katoodsel polariseerimisel potentsiaalini $-1,1 \text{ V}$ on võimalik *in situ* STM meetodiga visualiseerida kõrgorienteeritud iseorganiseeruvate 4,4'-BP-i molekulide ridasid. Vastavate struktuuride moodustumine on samuti kooskõlas järjestikmahtuvuse-potentsiaali

sõltuvuse graafikuga, kus antud alas võib täheldada tasakaalulise laenguülekandeprotsessi toimumist. Vastavalt eksperimendi tulemustele võib järeldada, et antud laenguülekandeprotsessiks on 4,4'-BP-i spetsiifiline adsorptsioon Sb(111) piirpinnal.

Kokkuvõtvalt võib lisada, et antud bakalaureusetöö käigus õnnestus edukalt omandada *in situ* STM mõõtmise metoodika ning antud meetodil visualiseerida 4,4'-BP-i iseorganiseeruvaid monokihte antimoni (111) monokristalli tahul, mis loob eeldused tulevikus ka keerukamate süsteemide süstemaatiliseks uurimiseks.

6. Summary

“*In situ* STM study of 4,4'-bipyridine adsorption on Sb(111) monocrystal electrode”

Georg Gorbатовski

Summary

Understanding the principles behind the adsorption of organic molecules on metal surfaces plays an important role with respect to theoretical and practical electrochemistry. Hence, such two-dimensional molecular layers have found application in corrosion inhibition as well as in molecular electronic devices.

Scanning tunneling microscopy (STM) is considered a powerful tool for metal surface characterisation and provides necessary means for studying the adsorbed organic monolayer structures under *in situ* conditions, thus, resulting in a series of a real-time images of surface processes at solid|liquid interface under potential control.

The aim of this work was to master the *in situ* STM method and to apply the method to study the adsorption processes of 4,4'-bipyridine (4,4'-BP) on antimony monocrystal (111) plane. Previous studies, carried out on different metals, show that 4,4'-BP forms unique self-assembled monolayers (SAMs) depending on the metal's crystal structure and reaction conditions. In the literature an overview of *in situ* STM method, molecular self-assembly reaction process mechanisms and the STM tip preparation technique has been given.

Experimental part of this work consists of an overview of tungsten STM tip preparation by electrochemical etching in alkaline conditions, and of further tip isolation with ApiezonTM wax. Prepared tips were later used in *in situ* STM experiments to visualize the Sb(111)|0,5 M Na₂SO₄ + 3×10⁻⁴ M H₂SO₄ + 3×10⁻³ M 4,4'-BP aqueous solution interface. Additional objectives were to confirm/refute the formation of SAM under different potentials, and to establish the potential dependence of SAM's structure.

It turned out that the prepared tips were of a high quality, which enabled to visualize the stable Sb(111) surface atomic structure. Atomic resolution of the Sb(111) surface was obtained under cathodic polarization at -0,9 V vs. Ag/AgCl (in saturated KCl) reference electrode. This result is also in correspondence with series capacitance vs. potential curve (measured by Heili Kasuk), where the 4,4'-bipyridine containing system capacitance values are of the same magnitude as the inactive electrolyte system ones. Such result implies, that under such conditions 4,4'-BP is not

specifically adsorbed on the surface, yet still influences the double electrical layer structure. Under polarization at -0,9 V it is possible to observe triangular structures typical to Sb(111) plane, as well as atomically smooth plateaus with the terrace height of two monoatomic Sb(111) layers.

Cathodic polarization at -1,1 V enables to visualize highly-oriented 4,4'-BP structures, *i.e.* SAM on the antimony surface. Corresponding area on the series capacitance *vs.* potential curve represents the capacitive process, which, thus, can be labelled as specific adsorption of 4,4'-BP on Sb(111) plane.

To summarize, it can be said that during this bachelor's degree thesis sufficient knowledge and practical skills regarding *in situ* STM method were obtained. Achievements in visualization of Sb(111) atomic surface and 4,4'-BP SAM are advantageous for a more sophisticated research in this field.

7. Kasutatud kirjandus

- [1] J.E. Green, J. Wook Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, et al., A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 1011 bits per square centimetre, *Nature*. 445 (2007) 414–417.
- [2] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, *Scanning tunneling microscopy II*, Springer-Verlag, Berlin, 1992. (accessed November 7, 2013).
- [3] S. Kallip, H. Kasuk, V. Grozovski, P. Möller, E. Lust, Adsorption of camphor and 2, 2'-bipyridine on Bi (111) electrode surface, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 4035–4045.
- [4] D. Mayer, T. Dretschkow, K. Ataka, T. Wandlowski, Structural transitions in 4,4'-bipyridine adlayers on Au(111)—an electrochemical and in-situ STM-study, *J. Electroanal. Chem.* 524 (2002) 20–35.
- [5] V. Grozovski, V. Ivaništšev, H. Kasuk, T. Romann, E. Lust, Balance of the interfacial interactions of 4,4'-bipyridine at Bi(111) surface, *Electrochimica Acta*. 120 (2014) 86–95.
- [6] Y.-X. Diao, M.-J. Han, L.-J. Wan, K. Itaya, T. Uchida, H. Miyake, et al., Adsorbed Structures of 4,4'-Bipyridine on Cu(111) in Acid Studied by STM and IR, *Langmuir*. 22 (2006) 3640–3646.
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57–61.
- [8] V.L. Mironov, *Fundamentals of scanning probe microscopy*, NT-MDT, Russia, Nizhniy Novgorod, 2004.
- [9] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, 4th ed., Oxford University Press, 2005.
- [10] J.L. Graham, Scanning probe microscopy, in: *Surf. Anal. - Princ. Tech.* 2nd Ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2009: pp. 479–562.
- [11] A.K. Yagati, J. Min, J.-W. Choi, Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy (ECSTM) – From Theory to Future Applications, in: *Mod. Electrochem. Methods Nano Surf. Corros. Sci.*, Mahmood Aliofkhazraei, 2014.
- [12] К.А. Большаков, П.И. Федоров, *Химия и технология малых металлов*, Москва, 1984.
- [13] D. Schiferl, 50-kilobar gasketed diamond anvil cell for single-crystal X-ray diffractometer use with the crystal structure of Sb up to 26 kilobars as a test problem, *Rev. Sci. Instrum.* 48 (1977) 24–30.

- [14] А.А. Немодрук, Аналитическая химия сурьмы, Москва, 1978.
- [15] C.S. Barrett, P. Cucka, K. Hafner, The Crystal Structure of Antimony at 4.2, 78 and 298 °K, *Acta Crystallogr.* 16 (1963).
- [16] Zamborini, Francis P., Crooks, Richard M., In-Situ Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy (ECSTM) Study of Cyanide-Induced Corrosion of Naked and Hexadecyl Mercaptan-Passivated Au(111), *Langmuir.* 13 (1997) 122–126.
- [17] Ч. Джайлс, Б. Ингрэм, Д. Ключни, Адсорбация из растворов на поверхности твердых тел, Мир, Москва, 1986.
- [18] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer, 2010.
- [19] G.D. Parfitt, I.J. Wilshire, Adsorption at the Solid-Liquid Interface. II. Alcohols on Rutile from Solutions in p-Xylene, *J Phys Chem.* 68 (1964) 3545–3549.
- [20] A. Kühnle, Self-assembly of organic molecules at metal surfaces, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 157–168.
- [21] F. Rosei, M. Schunack, N. Yoshitaka, J. Ping, A. Gourdon, E. Laegsgaard, et al., Properties of large organic molecules on metal surfaces, *Prog. Surf. Sci.* 71 (2003) 95–146.
- [22] S. Yoshimoto, K. Itaya, Adsorption and Assembly of Ions and Organic Molecules at Electrochemical Interfaces: Nanoscale Aspects, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 6 (2013) 213–235.
- [23] G. Whitesides, J. Mathias, C. Seto, Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures, *Science.* 254 (1991) 1312–1319.
- [24] J.V. Barth, G. Constantini, K. Kern, Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces, *Nature.* 437 (2005) 671–679.
- [25] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxf. Univ. Press. (1997) 303.
- [26] L.-J. Wan, Fabricating and Controlling Molecular Self-Organization at Solid Surfaces: Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Acc. Chem. Res.* 39 (2006) 334–342.
- [27] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* 10 (2012) 181–188.
- [28] A. Hodgson, S. Haq, Water adsorption and the wetting of metal surfaces, *Surf. Sci. Rep.* 64 (2009) 381–451.
- [29] V. Grozovski, S. Kallip, E. Lust, In situ STM studies of Sb(111) electrodes in aqueous electrolyte solutions, *Surf. Sci.* 613 (2013) 108–113.

- [30] S. Kallip, Surface structure of some bismuth and antimony single crystal electrodes, University of Tartu, 2006.
- [31] E. Lust, A. Jänes, K. Lust, R. Pullerits, Adsorption of organic compounds and hydrophilicity of bismuth, cadmium and antimony electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 431 (1997) 183–201.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Georg Gorbatsovski,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
„4,4'-bipüridiini adsorptsiooni analüüs monokristalsel Sb(111) elektroodil *in situ* STM meetodil“
mille juhendaja on Piret Pikma,

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 01.06.2015